

## Оптические и электрические свойства полиамидокислоты и металл-полимерного комплекса с $Tb^{+2}$ на ее основе

© Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман\*, М.Е. Компан, В.Х. Кудоярова, И.В. Подешво\*,  
Е.И. Теруков, В.В. Кудрявцев\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Исследованы основные оптические и электрические свойства полиамидокислоты и ее комплекса с  $Tb^{+2}$ . Установлено наличие фотолюминесценции при комнатной температуре с максимумом излучения при 520 нм. Энергия температурной активации проводимости при температуре выше 350 К составляет 2.1 эВ. По интенсивности фотолюминесценции полиамидная кислота сравнима с электролюминесцентным полимером полифенилвиниленом.

В последнее время явление электролюминесценции в органических полимерах находит все более широкое и эффективное применение. Наиболее освоенными полимерными электролюминесцентными материалами являются полимеры с сопряженными связями полифенилвинилен (ПФВ) и его производные [1]. Представляется интересным поиск других полимерных материалов, обладающих необходимым комплексом свойств для эффективного использования в оптоэлектронике. В частности, представляют интерес материалы для создания гибридных органически-неорганических оптоэлектронных устройств. Перспективность подобного подхода уже показана в ряде работ, где получена люминесценция ионов эрбия в полимерной матрице [2] или излучение полупроводниковых квантовых точек, встроенных в электролюминесцентную структуру на основе органических полупроводников [3].

С этой целью нами проведено исследование оптических и электрических свойств полиамидокислоты (ПАК) и металл-полимерного комплекса с  $Tb^{+2}$  на ее основе (ПАК +  $Tb^{+2}$ ). Полимеры ПАК и (ПАК +  $Tb^{+2}$ ) — полиамидокислоты с имидными и бихинолиловыми звеньями в основной цепи (обозначены на рис. 1 соответственно индексами  $n$  и  $m$ ) — представляют собой растворимые, гидролитически стабильные материалы, способные к образованию прозрачных пленок. Эти пленки обладают высокими деформационно-прочностными свойствами и термостойкостью до 180°C. Наличие в основной цепи бихинолиловых звеньев позволяет данным полимерам образовывать стабильные растворимые комплексы с переходными металлами с общей формулой, показанной на рис. 1.

Наличие достаточно длинных участков сопряженных связей и высокая степень  $\pi$ -гибридизации орбиталей позволяет ожидать проявление проводимости и эффективной люминесценции.

При нагревании от 180 до 250° в этих полимерах начинается процесс циклизации и они превращаются в прочные нехрупкие полибензоксазинимиды [4]. Из полученного раствора полимера отливались плен-

ки на стеклянных подложках, которые затем подвергались сушке при температуре 100°C до постоянной массы. Толщина пленок для исследований составляла 20–40 мкм.

В работе определены основные электрические и оптические параметры материала: измерен спектр поглощения в видимой области, спектры фотолюминесценции, определена электропроводность при комнатной температуре и ее температурная зависимость.

Обобщенные результаты исследования оптических свойств ПАК и (ПАК +  $Tb^{+2}$ ) приведены на рис. 2. Исследования длинноволнового края оптического поглощения показали, что изменение коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) на порядок от  $10^3$  до  $10^2$  см<sup>-1</sup> происходит приблизительно в области длин волн от 410 до 450 нм (кривая 3), что соответствует энергии фотонов от 3 до 2.75 эВ. При добавлении тербия спектр поглощения материала заметно сдвигается в сторону более длинных волн.

Фотолюминесценция ПАК и (ПАК +  $Tb^{+2}$ ) наблюдалась при возбуждении светом с длиной волны 337 нм. Интенсивность фотолюминесценции ( $I_{PL}$ ) была того же порядка, что и для пленок стандартного люминесцентного материала — ПФВ (при регистрации в тех же условиях). Спектры фотолюминесценции приведены на

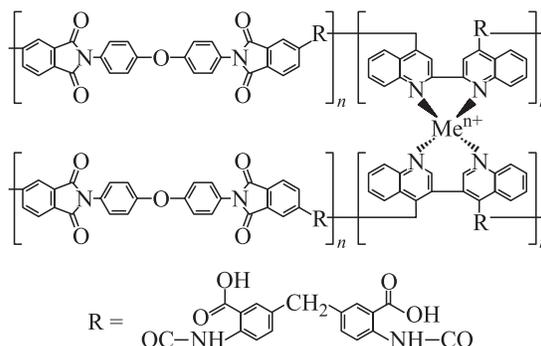
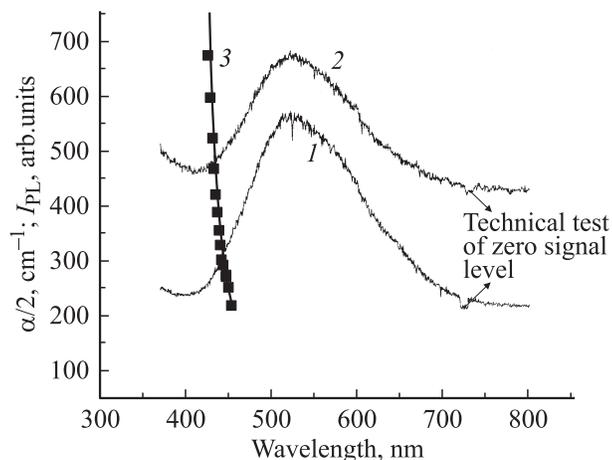
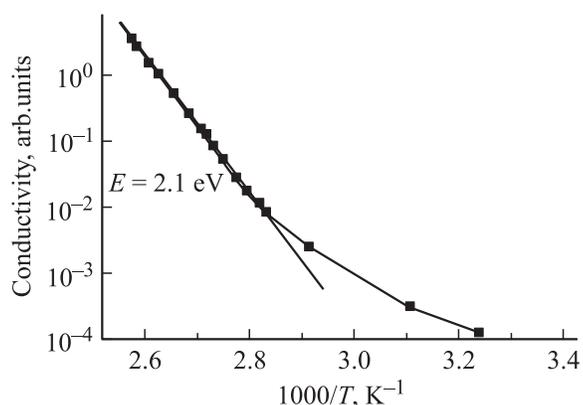


Рис. 1. Структурная формула металл-полимерного комплекса полиамидной кислоты.



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции тербиевого комплекса полиамидной кислоты (ПАК + Tb<sup>2+</sup>) (1) и полиамидной кислоты (ПАК) (2), а также спектр коэффициента оптического поглощения (ПАК + Tb<sup>2+</sup>) (3).



**Рис. 3.** Температурная зависимость проводимости тербиевого комплекса полиамидной кислоты (ПАК + Tb<sup>2+</sup>).

рис. 2. Максимумы спектральных зависимостей соответствуют 520 нм (2.4 эВ). Положение максимумов практически совпадает с длиной волны максимума фотолюминесценции в ПФВ. Как и в случае ПФВ, наблюдаемая люминесценция расположена в спектре заметно ниже по энергии, чем край поглощения [5,6]. В металл-полимерном комплексе (ПАК + Tb<sup>2+</sup>) характерных полос фотолюминесценции тербия обнаружено не было. Отсутствие собственной люминесценции тербия можно объяснить недостаточной электроотрицательностью окружающего иона тербия в металл-полимерном комплексе.

Величина темновой проводимости в ПАК и (ПАК + Tb<sup>2+</sup>) мала и при комнатной температуре ( $T = 300$  К) составляет  $\sim 10^{-13}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. На рис. 3 представлена температурная зависимость электропроводности этого материала. Как видно из рисунка, в довольно широком интервале температур, от 350 до 400 К, проводимость характеризуется постоянной величиной энергии активации, которая составляет  $\sim 2.1$  эВ.

Поскольку в органических электролюминесцентных приборах материал используется в виде тонких пленок и высокая плотность тока обеспечивается инъекцией носителей заряда из контактов, относительно низкое значение темновой проводимости не является препятствием для их использования в оптоэлектронных приборах.

## Список литературы

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C Bradley, A.R. Brown, R.H. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes. *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [2] S.I. Klink, G.A. Hebbink, L. Grave, F.C.J.M. Van Veggel, D.N. Reinhoudt, L.H. Sloff, A. Polman, J.W. Hofstaat. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1181 (1981).
- [3] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovec. *Nature*, **420**, 8003 (2002).
- [4] И.В. Подешво, М.Я. Гойхман, Е.Л. Александрова, И.В. Гофман, В.В. Кудрявцев. *Тез. 10-й Межд. конф. „Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений“* (Казань, 2001) с. 96.
- [5] M. Herold, J. Gmeiner, C. Drummer, M. Schwoerer. *J. Mater. Sci.*, **32**, 5709 (1997).
- [6] S. Barth, H. Bassler, H. Rost, H.H. Horhold. *Phys. Rev. B*, **56**, 3844 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

## Optical and electrical properties of polyamide acid and terbium metal-polymer complex on its base

E.A. Lebedev, M. Ja. Goikhman\*, M.E. Kompan, V.H. Kudojarova, I.V. Podeshvo\*, E.I. Terukov, V.V. Kudryavtsev\*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia  
\* Institute of Macromolecular compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
199004 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The main optical and electrical properties in polyamide acid were studied. The photoluminescence with a maximum at 520 nm was observed. The conductivity activation energy of 2.1 eV was determined. The photoluminescence in polyamide acid was found to be similar to that in electroluminescence polymer poly(p-phenylenevinylene).